

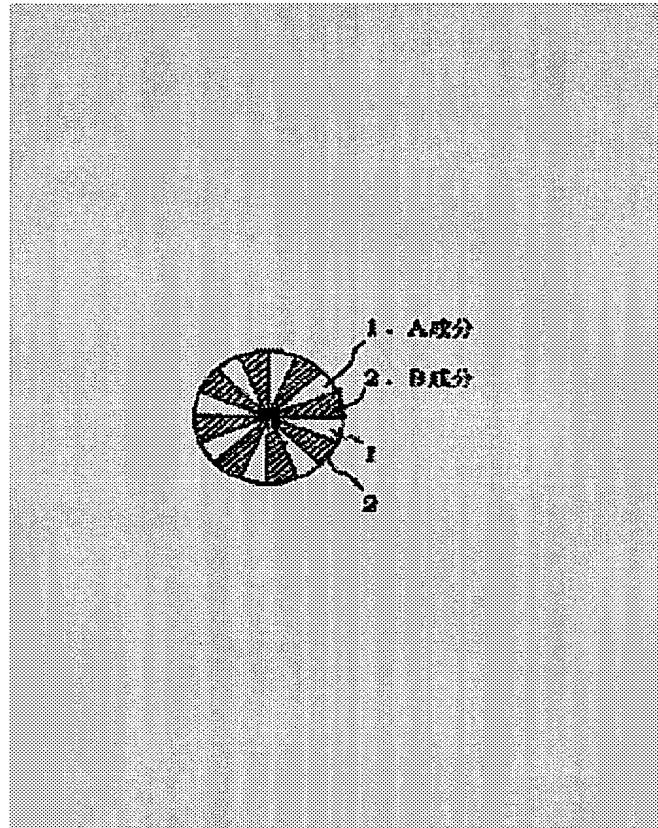
BATTERY SEPARATOR AND MANUFACTURE THEREOF

Patent number: JP8138645
Publication date: 1996-05-31
Inventor: YAMAMOTO HIROYUKI; HAYASHI MASATAKA
Applicant: DAIWA SPINNING CO LTD
Classification:
- **International:** H01M2/16; D04H1/48; D21H13/12; H01M2/18
- **European:**
Application number: JP19940305462 19941115
Priority number(s): JP19940305462 19941115

[Report a data error here](#)

Abstract of JP8138645

PURPOSE: To improve the capacity of a battery without deteriorating its life by using a separator made of an unwoven cloth which is produced by mixing a thermally adhesive fibers, divided composite fibers, and synthetic fibers of specified size with specified length, respectively, and specifying the thickness and the liquid retaining ratio of the separator. **CONSTITUTION:** Slurry is produced by mixing 20-30wt.% of thermally adhesive fibers with 5-15mm length, 50-80wt.% of divided composite fibers with 5-15mm length and in the cross-section of which polyolefine polymer (A component) and ethylene-vinyl alcohol copolymer (B component) are reciprocally and adjacently arranged, and 10-30wt.% of synthetic fibers with 5-15mm length and having larger size than the extremely thin fibers which are the divided components of the composite fibers. The slurry is processed in wet-process paper manufacturing way, heat-treated, etc., to divide the composite fibers, to produce extremely thin fibers, to be entngles with one another, and to make a part of the fibers adhere to the rest and thus an unwoven cloth is produced. The obtained unwoven cloth is thermally calendered to have 0.08-0.15mm thickness and liquid retaining ratio 380% or more.



Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平8-138645

(43)公開日 平成8年(1996)5月31日

(51)Int.Cl. ⁶	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
H 01 M 2/16		P		
D 04 H 1/48		B		
D 21 H 13/12				
H 01 M 2/18		Z		
			D 21 H 5/20	B
			審査請求 未請求 請求項の数 3 FD (全 6 頁)	

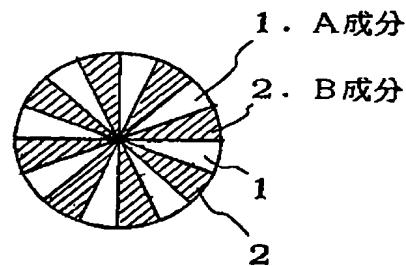
(21)出願番号	特願平6-305462	(71)出願人	000002923 大和紡績株式会社 大阪府大阪市中央区久太郎町3丁目6番8号
(22)出願日	平成6年(1994)11月15日	(72)発明者	山本 博之 兵庫県加古郡播磨町古宮877番地 ダイワ ボウポリテック株式会社播磨工場内
		(72)発明者	林 真孝 兵庫県加古郡播磨町古宮877番地 ダイワ ボウポリテック株式会社播磨工場内

(54)【発明の名称】 電池セパレータおよびその製造方法

(57)【要約】

【目的】 厚みが小さいにもかかわらず、優れた保液性、均一性を有し、電池寿命を低下させることなく電池容量の向上に寄与しうる電池セパレータを提供する。

【構成】 長さ5~15mmの熱接着性繊維20~30重量%と、繊維断面においてポリオレフィン重合体(A成分)とエチレンビニルアルコール共重合体(B成分)とが交互に隣接して配置されてなる長さ5~15mmの分割型複合繊維50~80重量%と、上記分割型複合繊維の分割により形成される極細繊維よりも繊度の大きい長さ5~15mmの合成繊維10~30重量%とを混合して湿式抄紙し、加熱処理により繊維間結合を行い、次いで高圧水流処理を施して上記分割型複合繊維を分割させて極細繊維を形成させるとともに維間を交絡させ、しきるのち熱カレンダー処理して0.08mm以上0.15mm未満の厚さに仕上げ、保液率が380%以上の電池セパレータとなした。



【特許請求の範囲】

【請求項1】長さ5～15mmの熱接着性繊維20～30重量%と、繊維断面においてポリオレフィン重合体(A成分)とエチレンビニルアルコール共重合体(B成分)とが交互に隣接して配置されてなる長さ5～15mmの分割型複合繊維50～80重量%と、上記分割型複合繊維の分割により形成される極細繊維よりも繊度の大きい長さ5～15mmの合成繊維10～30重量%とが混合されてなり、上記分割型複合繊維の分割により極細繊維が形成され、かつ繊維間が交絡し、繊維の一部が相互に接着している不織布であって、その厚さが0.08mm以上0.15mm未満であり、保液率が380%以上であることを特徴とする電池セパレータ。

【請求項2】熱接着性繊維が、ポリエチレンを鞘、ポリプロピレンを芯とする芯鞘型複合繊維であることを特徴とする請求項1記載の電池セパレータ。

【請求項3】長さ5～15mmの熱接着性繊維20～30重量%と、繊維断面においてポリオレフィン重合体(A成分)とエチレンビニルアルコール共重合体(B成分)とが交互に隣接して配置されてなる長さ5～15mmの分割型複合繊維50～80重量%と、上記分割型複合繊維の分割により形成される極細繊維よりも繊度の大きい長さ5～15mmの合成繊維10～30重量%とを混合して湿式抄紙し、抄紙工程における乾燥処理により、もしくは抄紙後の加熱処理により上記熱接着性繊維を溶融して繊維間結合を行い、次いでこの湿式不織布に高圧水流処理を施して上記分割型複合繊維を分割させて極細繊維を形成させるとともに繊維間を交絡させ、しかるのち熱カレンダー処理して0.08mm以上0.15mm未満の厚さに仕上げることを特徴とする電池セパレータの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、ニッケルーカドミウム電池、ニッケルー亜鉛電池、ニッケルー水素電池等のアルカリ蓄電池用に好適な電池セパレータに関するものである。

【0002】

【従来の技術】通常、電池セパレータとしては、ナイロンやポリプロピレン繊維からなる乾式法で製造された不織布(以下、乾式不織布という)や、湿式抄紙法で製造された不織布(以下、湿式不織布という)が使用されている。

【0003】さて、近年の電子機器の小型軽量化に伴い、電池の高容量化が要求されていることから、セパレータの厚みを薄くすることによって正極活性物質および負極活性物質の量を増やし、電池の高容量化を図ろうとする試みがなされている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】しかし、一般にセパレ

ータの厚みを薄くすると保液能が低下するため、充放電を繰り返すとセパレータの液枯れによって寿命が短くなるという問題が生じる。また、特に乾式不織布の場合、その厚みを薄くしようとすると不織布の均一性が著しく損なわれるが、セパレータの均一性が低下すると、正極と負極の間で短絡が生じやすくなるという問題がある。一方、湿式不織布の厚みを薄くしようとすると抗張力が著しく低下し、これをセパレータとして使用する場合、巻回できなくなるという問題がある。これらの理由により、電池セパレータとして採用されている不織布の厚みは0.15～0.20mmが限界であり、電池容量を大幅に向上させることはできなかった。

【0005】本発明はこれらの実情に鑑み、優れた保液性および均一性を有し、かつ厚みが小さく、電池寿命を低下させることなく電池容量の向上に寄与しうる電池セパレータを得ることを目的としてなされたものである。

【0006】

【課題を解決するための手段】即ち、本発明の電池セパレータは、長さ5～15mmの熱接着性繊維20～30重量%と、繊維断面においてポリオレフィン重合体(A成分)とエチレンビニルアルコール共重合体(B成分)とが交互に隣接して配置されてなる長さ5～15mmの分割型複合繊維50～80重量%と、上記分割型複合繊維の分割により形成される極細繊維よりも繊度の大きい長さ5～15mmの合成繊維10～30重量%とが混合されてなり、上記分割型複合繊維の分割により極細繊維が形成され、かつ繊維間が交絡し、繊維の一部が相互に接着していることを特徴とする不織布であって、その厚さが0.08mm以上0.15mm未満、保液率が380%以上であることを特徴とするものである。以下、その内容を説明する。

【0007】上述の熱接着性繊維とは、熱によって軟化・溶融し、繊維間を結合させる働きをする繊維を指す。このような繊維としては、例えば、ポリエチレンやポリプロピレン等のポリオレフィン系の熱接着性繊維を使用するのが好ましい。

【0008】特に本発明においては、セパレータの強力を向上させるべく、鞘が低融点成分、芯が高融点成分で構成された芯鞘型複合繊維を使用することが好ましい。中でも、芯成分がポリプロピレン、鞘成分がポリエチレンで構成された芯鞘型複合繊維は、ポリオレフィン系成分から構成されているので耐アルカリ性に優れ、また、後述するポリプロピレンとエチレンビニルアルコール共重合体からなる分割型複合繊維との接合性も良好なことから、最も好ましく使用することができる。

【0009】熱接着性繊維の割合は20～30重量%であることが好ましい。20重量%未満では、繊維間の結合が不十分で湿式不織布の形態を安定化させることができず、30重量%を超えると、後述する分割型複合繊維および繊度の大きな繊維の占める割合が小さくなるため

である。

【0010】本発明で使用する分割型複合繊維は、ポリオレフィン重合体をA成分とし、エチレンビニルアルコール共重合体をB成分とする複合繊維である。ここで、ポリオレフィン重合体はセパレータに耐薬品性を付与するために、エチレンビニルアルコール共重合体はセパレータに親水性を付与するために採用されている。ポリオレフィン重合体としては、ポリプロピレンやポリエチレンを好ましく使用することができる。また、エチレンビニルアルコール共重合体は、紡糸性と親水性を考慮するとエチレン含有量が20～50モル%のものを好ましく使用することができる。

【0011】また、この分割型複合繊維は、その繊維断面においてA成分とB成分が交互に隣接しており、その構成単位は長さ方向に連続し、全構成単位の一部は必ず繊維表面に露出している断面形状を有するものである。具体的には、A、B成分が図1～図3のように配列されたものを好ましく使用することができる。A、B両成分の複合比は紡糸工程の容易性と電解液に対する親和性の点からA成分：B成分が30：70～70：30程度が望ましい。

【0012】そして、この分割型複合繊維は後述する高圧水流処理等によって分割され、極細繊維を形成する。分割型複合繊維の分割により形成される極細繊維の不織布全体に占める割合が大きすぎたり、極細繊維の纖度が小さすぎると、不織布が「しまりすぎる」ので注意を要する。ここで不織布が「しまりすぎる」とは、繊維間隙が小さくなりすぎ、その結果、通気度や保液性等が低下することをいう。従って、分割型複合繊維の割合は50～80重量%が好ましく、また形成される極細繊維の纖度が0.1～0.5デニールとなるような分割型複合繊維を用いることが望ましい。分割型複合繊維の割合が50重量%未満ではエチレンビニルアルコール共重合体の占める割合が少なくなるため、また極細繊維の纖度が0.5デニールを超えるとエチレンビニルアルコール共重合体からなる極細繊維の表面積が小さくなるため、保液性が低下し、好ましくない。

【0013】また、このような「しまりすぎ」を防ぐため、上記分割型複合繊維の分割により形成される極細繊維よりも纖度の大きい合成繊維（以下、単に纖度の大きい繊維という）を10～30重量%混合することが望ましい。その纖度は、極細繊維の纖度よりも大きければ特に限定されないが、大きすぎると不織布の強力が低下するので注意を要する。また、その素材も特に限定されず、ポリプロピレン、ポリエチレン、ポリエチレン、ナイロン等、汎用されている合成繊維を使用することができる。特に、纖度が0.6～1.0デニールのやや剛性で高強力のポリプロピレン繊維は、セパレータに耐アルカリ性を付与し、かつ適度な繊維間隙を確保する上において、最も好ましく適用される。

【0014】上述した熱接着性繊維、分割型複合繊維、纖度の大きい繊維は、いずれもその繊維長が5～15mmであることが望ましい。5mm未満では高压水流処理による繊維間の交絡が不十分となり、15mmを超えると特に湿式抄紙法によって不織布を製造する場合、スラリー中における繊維の分散性が悪くなり均一な不織布を得ることができないからである。

【0015】次に本発明の電池セパレータの製造方法について説明する。本発明のセパレータの基材となる不織布の製造方法としては湿式抄紙法が望ましい。湿式抄紙法によれば均一な不織布が得られるからである。湿式抄紙は通常の方法で行えばよく、まず熱接着性繊維20～30重量%と、分割型複合繊維50～80重量%と、纖度の大きな繊維10～30重量%を混合して、0.01～0.6%の濃度になるように水に分散させ、スラリーを調製する。このとき少量の分散剤を加えてもよい。湿式不織布の製造方法について記載された特開平5-214653号公報によれば、スラリー調製の際、分割型複合繊維を予め分割させることにより、得られる不織布の強度が向上することが分かっているが、本発明では分割率を30%以下に抑えることが望ましい。これ以上分割させた状態で抄紙すると得られる不織布の均一性が低下するので好ましくない。

【0016】スラリーは長網式あるいは丸網式の抄紙機を用いて抄紙される。目付は繊維の量によって調節しうるが、最終的な厚みを0.08mm以上0.15mm未満にするには、目付を20～50g/m²にすることが望ましい。20g/m²未満では不織布の纖維密度が小さくなるため正極と負極の間で短絡が生じやすくなり、50g/m²を超えると纖維密度が大きくなりすぎて通気性および保液性が低下するからである。

【0017】次いで、熱接着性繊維を溶融させて繊維間を結合させる。熱接着性繊維の溶融は、抄紙工程における乾燥処理の際に乾燥と同時にやってよく、また一旦、湿式不織布としたのち加熱処理してやってよい。そして、熱接着性繊維の溶融により繊維間を結合させ、形態を安定化させた状態にしてから、高压水流処理を施し、分割型複合繊維を分割させて極細繊維を形成させるとともに繊維間を交絡させる。しかるのち熱カレンダー処理して厚さ0.08mm以上0.15mm未満に仕上げ、本発明の電池用セパレータとする。

【0018】

【作用】本発明において熱接着性繊維は、繊維間を結合することによって、湿式不織布の形態を安定化させるはたらきをする。

【0019】また、ポリオレフィン重合体とエチレンビニルアルコール共重合体からなる分割型複合繊維は、高压水流の作用によって分割されて極細繊維を形成し、それらが交絡して不織布に微細な繊維間空隙を形成するため、エチレンビニルアルコール共重合体の親水性と相保

って電解液の保液率向上に寄与する。さらに、エチレンビニルアルコール共重合体は優れた湿熱接着性を示すため、バインダーの役割をも果たし、不織布の強力向上に寄与する。また、耐アルカリ性のポリオレフィン重合体は不織布、即ち電池セパレータの耐久性を向上させる。

【0020】繊度の大きな繊維は、極細繊維同士の交絡による不織布のしまりすぎを防ぎ、電池セパレータに適度な空隙を付与して通気性および保液性の低下を防止する。

【0021】本発明の電池セパレータの製造方法においては、セパレータの基材となる不織布の製造に湿式抄紙法を採用するので、乾式法に比べて不織布の繊維密度を均整化することができ、厚みを薄くすることが可能となる。さらに、本発明の製造方法によれば、熱接着性繊維を溶融させて予め繊維間を結合させて、形態が安定化され、ロール巻き取り時や取り扱い時における繊維の乱れを防止して均整な繊維密度を保持した状態で高圧水流処理装置に供給することができる。また、熱接着後に分割型複合繊維を分割させて極細繊維を形成させるので、極細繊維特有の性質、即ち柔軟性、ドレープ性が損なわれないという利点がある。

【0022】

【実施例】

【実施例1】繊度1.5デニール、繊維長10mm、芯成分/鞘成分がポリプロピレン/高密度ポリエチレン（複合比50/50）の芯鞘型複合繊維である熱接着性繊維を30重量%と、A成分がポリプロピレン、B成分がエチレンビニルアルコール共重合体（エチレン含有量38モル%）であって、図1に示すような断面形状を有し、A成分/B成分の容積比が50/50の繊度3デニール、繊維長6mmの分割型複合繊維を60重量%と、繊度0.7デニール、繊維長10mm、強度9g/dのポリプロピレン繊維を10重量%とを、混合して0.5%の濃度になるようにスラリーを調製し、湿式抄紙して目付45.6g/m²の湿式不織布を作成した。次に、この不織布を熱風貫通型乾燥機を用いて130°Cで加熱処理し、上記熱接着性繊維の高密度ポリエチレンを溶融して繊維間を結合させた。次いで、この加熱後の湿式不織布の表裏面に水圧130kg/cm²の高圧柱状水流を噴射することにより、上記分割型複合繊維を分割させて繊度0.19～0.20デニールの極細繊維を形成させるとともに繊維間を交絡させ、かかるのち熱カレンダー処理

して厚さ0.13mmに仕上げ、電池セパレータ用の不織布となした。

【0023】【実施例2】上記実施例1で使用した繊維と同じ繊維を同じ割合で混合して、実施例1と同様の方法で目付35.2g/m²の湿式不織布を作成した後、実施例1と同様の方法で加熱処理、高圧水流処理、および熱カレンダー処理して厚さ0.10mmの電池セパレータ用の不織布となした。

【0024】【比較例1】上記実施例1で使用した分割

10 型複合繊維のみを使用して実施例1と同様な方法で湿式不織布を作成し、得られた湿式不織布の表裏面に水圧130kg/cm²の高圧柱状水流を噴射することにより、上記分割型複合繊維を分割させて繊度0.19～0.20デニールの極細繊維を形成させるとともに繊維間を交絡させ、かかるのち熱カレンダー処理して厚さ0.13mmに仕上げ、電池セパレータ用の不織布となした。

【0025】【比較例2】上記実施例1で使用した熱接着性繊維30重量%と、分割型複合繊維70重量%とを混合して、実施例1と同様な方法で湿式不織布を作成し、実施例1と同様な方法で加熱処理、高圧水流処理、および熱カレンダー処理して厚さ0.13mmに仕上げ、電池セパレータ用の不織布となした。

【0026】【比較例3】上記実施例1で使用した繊維と同じ繊維を同じ割合で混合し、実施例1と同様の方法で目付45.3g/m²の湿式不織布を作成した後、熱風貫通型乾燥機を用いて130°Cで加熱処理し、上記熱接着性繊維の高密度ポリエチレンを溶融して繊維間を結合させた。次に、熱カレンダー処理して厚さ0.13mmに仕上げ、電池セパレータ用の不織布となした。

【0027】【比較例4】エチレンビニルアルコール共重合体を鞘成分、ポリプロピレンを芯成分とする繊度2デニール、繊維長51mmの芯鞘型複合繊維50重量%と、実施例1で使用した熱接着性繊維と同じ成分、複合比の芯鞘型複合繊維であって繊度0.9デニール、繊維長38mmのもの50重量%とを混合してパラレルカードでウェブを作成し、これを130°Cで加熱処理して熱接着性繊維の高密度ポリエチレンを溶融して繊維間を結合させ、電池セパレータ用の不織布となした。

【0028】実施例1～2、比較例1～4の電池セパレータの物性を表1に示す。

【0029】

【表1】

		実施例		比較例			
		1	2	1	2	3	4
目付 (g/m ²)		45.6	35.2	45.4	48.2	45.3	62.7
厚み (mm)		0.13	0.10	0.13	0.13	0.13	0.21
抗張力 (kg/15mm)	タテ	4.11	3.10	3.02	4.28	2.15	5.44
	ヨコ	2.12	1.63	1.45	2.31	0.95	3.18
伸び (%)	タテ	18.9	19.6	20.5	18.4	6.5	17.8
	ヨコ	39.7	44.6	48.7	37.9	7.0	38.4
引裂強力 (g/10cm)	タテ	352	239	281	364	195	380
	ヨコ	501	413	482	522	253	614
吸液速度 (mm/30min)		139	115	121	104	3	45
保液率 (%)		482	447	455	424	150	224
巻回性	◎	◎	△	◎	×	◎	
最大孔径 (μm)		43.5	57.2	38.6	40.6	30.0	34.3
通気度 (cc/cm ² ·s)		20	25	18	11	5	54

【0030】尚、表中の物性値の評価は以下の方法により行った。

【0031】【抗張力、伸び】 JIS P 8113 の紙及び板紙の引張試験方法に準じて測定した。

【0032】【引裂強力】 JIS P 8116 の紙及び板紙の引裂強さの試験方法に準じて測定した。

【0033】【吸液速度】 試料幅方向より 25 × 25 0mm の試験片 3 枚を採取し、水分平衡状態にする。次に試験片を 20°C に保った比重 1.30 の水酸化カリウム水溶液（以下、KOH 溶液と略す）を入れた水槽上の一一定の高さに支えた水平棒にピンで止める。試験片の下端を一線に揃えて水平棒を下ろし、試験片の下端が 5mm だけ液中に漬かるように垂直に立て、毛細管現象により KOH 溶液が上昇した高さを 30 分後に測定した。

【0034】【保液率】 試験片の水分平衡状態の重量 (W) を 1mg まで測定する。次に比重 1.30 の KOH 溶液中に試験片を浸漬し、KOH 溶液を 1 時間吸収させたのち液中から引き上げて 10 分間放置した後、試験片の重量 (W₁) を測定し、保液率 (%) = ((W₁ - W) / W) × 100 の式より保液率を算出した。

【0035】【巻回性】 セパレータの巻回性が良いものから順に、◎、○、△、× で示した。

【0036】【最大孔径】 バブルポイント法に準じて測定した。

【0037】【通気度】 フラジール型試験機を用い、JIS L 1096 に準じて測定した。

【0038】

【発明の効果】 このように本発明の電池セパレータは、

従来のセパレータよりも厚みが小さいにもかかわらず、優れた保液性および吸液性を示すので、電池寿命を低下させることなく、電池の容量を向上させることができ。また、本発明の電池セパレータの基材となる不織布を湿式抄紙法により製造した場合、厚みを小さくしても均一な不織布を得ることができるので、乾式不織布のように均一性の低下に基づく正極と負極間の短絡が生ずることもない。さらに、本発明の電池セパレータは、分割型複合繊維の分割により形成される極細繊維同士が交絡しており、かつ繊維の一部がエチレンビニルアルコール共重合体の湿熱接着により相互に結合されているので、厚みが小さくても巻回に耐えるだけの抗張力および引裂強力を示す。また、優れた柔軟性を有するので、巻回時に折り目が生ずることもない。従って、これを用いて電池を製造した場合、電極の巻回工程および電池性能に特に影響を及ぼすことなく、高容量の電池を得ることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明に適用できる分割型複合繊維の一例の断面拡大図である。

【図2】本発明に適用できる分割型複合繊維の一例の断面拡大図である。

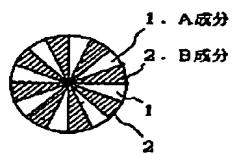
【図3】本発明に適用できる分割型複合繊維の一例の断面拡大図である。

【符号の説明】

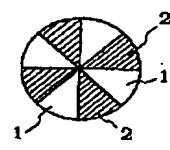
1 A成分

2 B成分

【図1】



【図2】



【図3】

